

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-351625

(43)Date of publication of application : 19.12.2000

(51)Int.Cl.

C01G 49/00
C04B 35/38
H01F 1/34

(21)Application number : 2000-007818

(71)Applicant : MINEBEA CO LTD

(22)Date of filing : 17.01.2000

(72)Inventor : KOBAYASHI OSAMU

YAMADA OSAMU

HONDA KOJI

KAWASAKI TOSHIHARU

(30)Priority

Priority number : 11097677 Priority date : 05.04.1999 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF Mn-Zn FERRITE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To regenerate and use the waste of the baked material of Mn-Zn ferrite sintered compact.

SOLUTION: The baked material of Mn-Zn ferrite is ground to give powder. The powder is reused and the components are adjusted to have a composition comprising 44.0-50.0 mol% of Fe₂O₃, 4.0-26.5 mol% ZnO, 0.1-8.0 mol% one or more of TiO₂ and SnO₂ and rest of MnO and, if required, 0.1-16.0 mol% Cub. The mixed powder after the component adjustment is molded and baked.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 17.12.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2004-01291

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 16.01.2004

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Mn-Zn The powder which pulverized and acquired the baking object of a ferrite is reused. Fe₂O₃ 44.0 - 50.0 mol%, ZnO 4.0 - 26.5 mol%, 1 of TiO₂ and SnO₂ sorts, two sorts 0.1-8.0-mol %, the remainder Mn-Zn characterized by performing a quality governing so that it may become the component presentation of MnO, and performing shaping and baking using the mixed powder which finished this quality governing The manufacture approach of a ferrite.

[Claim 2] Mn-Zn The powder which pulverized and acquired the baking object of a ferrite is reused. Fe₂O₃ 44.0 - 50.0 mol%, ZnO 4.0 - 26.5 mol%, 1 of TiO₂ and SnO₂ sorts, two sorts 0.1-8.0-mol%, CuO 0.1 - 16.0 mol%, the remainder Mn-Zn characterized by performing a quality governing so that it may become the presentation of MnO, and performing shaping and baking using the mixed powder which finished this quality governing The manufacture approach of a ferrite.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is the oxide magnetic material, especially Mn-Zn which have soft magnetism. It is Mn-Zn which starts the manufacture approach of a ferrite and makes reuse of the waste of a baking object possible in more detail. It is related with the manufacture approach of a ferrite.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a typical oxide magnetic material which has soft magnetism, it is Mn-Zn. There is a ferrite and it is used abundantly as the low loss material and the various inductance components which are conventionally used for a switching power supply transformer, a flyback transformer, a deflecting yoke, etc., the impedance component for an EMI cure, an electric-wave absorber, etc. this Mn-Zn a ferrite -- more [conventionally / generally] Fe(s) 2O₃ than 50 mol% -- average -- Fe 2O₃ of 52 - 55 mol% 10 - 24 mol% ZnO and the remainder It has the fundamental component presentation containing MnO. Usually Fe 2O₃, ZnO, and MnO After mixing each raw material powder at a predetermined rate, It considers as a predetermined configuration through each process, such as temporary quenching, grinding, a quality governing, granulation, and shaping, and by pouring nitrogen after an appropriate time, in the reducing atmosphere which lowered the oxygen density sharply, baking processing which holds at 1200-1400 degrees C for 3 to 4 hours is performed, and it is manufactured.

[0003] Here, the reasons made into a reducing atmosphere at the above-mentioned baking process are a lot of Fe(s) 2O₃ which become more than 50 mol%. Since it contains, it is because eburnation will not fully progress if it calcinates in atmospheric air, but good soft magnetism is no longer acquired. Moreover, Fe³⁺ Fe²⁺ generated by reduction has a forward crystal magnetic anisotropy, and is Fe³⁺. Fe²⁺ according to such a reduction reaction at having calcinated in atmospheric air, although there was effectiveness which negates a negative crystal magnetic anisotropy and raises soft magnetism It is because it becomes impossible to also expect generation. in addition, the above-mentioned grinding process -- setting -- mean particle diameter -- about -- 1.0-1.4 although it is grinding so that it may be set to mum -- this -- 1.4 It is because a desired consistency will not be obtained at the time of baking if larger than mum, but the treatment of fine particles will become difficult on the other hand if smaller than 1.0 micrometer.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, the above-mentioned Mn-Zn In manufacture of a ferrite, although much waste is generated for the reason of a surplus, a defect, etc. at each process Although there is no problem special to the reuse about the scrap wood generated at the process before shaping, it is difficult to carry out reuse for the below-mentioned reason about the waste of the baking object which produces defects, such as a poor dimension, a crack, and a chip, at a baking process, and serves as a scrap, and the present condition is canceled as it is.

[0005] It is Mn-Zn if why the reuse of the waste of a baking object becomes difficult is explained here. Rate-limiting [of the baking process of a ferrite] is carried out to the hole concentration of oxygen ion

with the slowest diffusion rate in the configuration ion. The factor which governs this is Fe_2O_3 . It is the oxygen density of a content and an ambient atmosphere, and is Fe_2O_3 . It becomes easy to generate the hole of oxygen ion, so that the oxygen density of an ambient atmosphere is so low that there are few contents. However, conventional Mn-Zn A ferrite is Fe_2O_3 . Since it contains more mostly than 50 mol%, it faces that the hole of oxygen ion decreases and many holes of iron ion, manganese ion, and zinc ion generate. That is, conventional Mn-Zn When the baking object of a ferrite tends to be pulverized and fabricated and it is going to reuse it Although it must calcinate on the conditions which lowered the oxygen density of an ambient atmosphere considerably, the oxygen density which may be lowered at an actual mass-production process is 0.1 % extent at most. In an oxygen density of this level Hole concentration of required oxygen ion cannot be secured, and baking does not progress smoothly as a result, but it becomes difficult to obtain a desired consistency.

[0006] The place which this invention was made in view of the above-mentioned conventional trouble, and is made into the purpose is Mn-Zn which makes reuse of the waste of a baking object possible, without being accompanied by difficulty special to baking. It is in offering the manufacture approach of a ferrite.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The 1st invention is Mn-Zn in order to attain the above-mentioned purpose. The powder which pulverized and acquired the baking object of a ferrite is reused. Fe_2O_3 44.0 - 50.0 mol%, ZnO 4.0 - 26.5 mol%, 1 of TiO_2 and SnO_2 sorts, two sorts 0.1-8.0-mol %, the remainder It is characterized by performing a quality governing so that it may become the presentation of MnO, and performing shaping and baking using the mixed powder which finished this quality governing.

[0008] Moreover, the 2nd invention is Mn-Zn. The powder which pulverized and acquired the baking object of a ferrite is reused. Fe_2O_3 44.0 - 50.0 mol%, ZnO 4.0 - 26.5 mol%, 1 of TiO_2 and SnO_2 sorts, two sorts 0.1-8.0-mol%, CuO 0.1 - 16.0 mol%, the remainder It is characterized by performing a quality governing so that it may become the presentation of MnO, and performing shaping and baking using the mixed powder which finished this quality governing.

[0009] In **** 1 and the 2nd invention, it is arbitrary, and it remains as it is, and when becoming a target component presentation, it is good [the amount of the above-mentioned powder used, i.e. playback powder, which carries out reuse] also considering the whole quantity of the mixed powder for shaping as playback powder. as natural, when not becoming a target component presentation only with playback powder -- Fe_2O_3 , ZnO, TiO_2 , SnO_2 and CuO, and MnO etc. -- a suitable amount, in addition a quality governing are performed for each raw material powder. moreover, the mean particle diameter of this playback powder -- the former -- the same -- that minimum although it is desirable to hold down to about 1.0 micrometers -- that upper limit the value exceeding 1.4 micrometers -- for example, -- It does not matter as about 2.0 micrometers.

[0010] **** 1 and the 2nd invention are Fe_2O_3 , as described above. Since it is holding down to below 50 mol%, even if it is using playback powder, it becomes easy to generate the hole of oxygen ion in a baking process, and even if it calcinates the inside of atmospheric air, or oxygen in a suitable ***** ambient atmosphere (temperature up-maintenance-temperature fall), a consistency fully comes to increase. However, this Fe_2O_3 Since decline in initial permeability will be caused if too few, it is made to make 44.0 mol% at least contain.

[0011] Ti and Sn -- Fe^{3+} from -- an electron -- receiving -- Fe^{2+} Making it generate is known. Therefore, it is Fe^{2+} even if it calcinates the inside of atmospheric air, or oxygen in a suitable ***** ambient atmosphere by making these contain. It is generable. Content of TiO_2 and/or SnO_2 occupied during a fundamental component presentation in **** 1 and the 2nd invention in order to offset the crystal magnetic anisotropy of positive/negative It is considering as 0.1-8.0-mol%, and is Fe^{2+} . The amount of generation is controlled and it is Fe^{3+} . Fe^{2+} An abundance ratio is optimized and it makes it possible to acquire good soft magnetism. However, the content of TiO_2 and/or SnO_2 Since initial permeability will fall if the effectiveness is small and there is under at 0.1 mol% than 8.0-mol%, it is the above-mentioned range. It could be 0.1-8.0-mol%. [more]

[0012] ZnO Since saturation magnetization will decrease if too conversely few [if many / not much /,

Curie temperature will become low and it will become a problem practically, and] although Curie temperature and saturation magnetization are affected, it is the above-mentioned range. Considering as 4.0 - 26.5 mol% is desirable. Invention of **** 2 is CuO as described above. It is this CuO although contained. There is effectiveness which enables low-temperature baking. However, since initial permeability will fall if there is too much effectiveness described above when there were not much few the contents conversely small, it is the above-mentioned range. Considering as 0.1 - 16.0 mol% is desirable.

[0013] Inside [**** 1 and the 2nd invention are CaO, SiO₂, ZrO₂, Ta₂O₅, HfO₂, Nb₂O₅, and Y₂O₃ as an accessory constituent] can carry out minute amount content of the two or more sorts one sort again. These accessory constituents have the operation which makes the grain boundary form into high resistance. moreover -- as an accessory constituent -- V₂O₅, Bi₂O₃, In₂O₃, PbO, and MoO₃ -- and -- One sort in WO₃ or two sorts or more can be made to contain. Each of these accessory constituents is low-melt point point oxides, and has the operation which promotes sintering. Furthermore, it is Cr₂O₃ as an accessory constituent. It reaches. One sort in aluminum₂O₃ or two sorts may be made to contain. These accessory constituents are effective in improving the temperature characteristic of initial permeability.

[0014]

[Embodiment of the Invention] Mn-Zn Manufacture of a ferrite is faced. Mn-Zn generated at the baking process Grind the waste of the baking object of a ferrite using a proper grinding means, for example, a hammer mill, and a jet mill, and this is made into playback powder. this -- Fe₂O₃ as a principal component, ZnO, TiO₂ and/or SnO₂ and CuO, and MnO etc. -- each raw material powder is mixed by the predetermined ratio, and the mixed powder of a target component presentation is obtained. If it is not necessary to prepare a fine thing from the beginning and is referred to as about 40 micrometers or less, it is enough, and temporary quenching of said mixed powder is carried out in this case, and said playback powder is abbreviation further. It pulverizes to 2.0 micrometers or less. Although the temporary-quenching temperature in this case changes somewhat with target systems, it can choose proper temperature in the temperature requirement of 850 - 950 **. Moreover, a general-purpose ball mill can be used for pulverizing of mixed powder. And to this detailed mixed powder, addition mixing of the powder of the above-mentioned various accessory constituents is carried out by the predetermined ratio by request, and the mixed powder of a target component presentation is obtained. It fabricates by corning after that according to the usual ferrite manufacture process, and baking processing held at 1000-1300 degrees C for 2 to 4 hours is performed further. even if it performs this baking (temperature up-maintenance-temperature fall) in atmospheric air -- a suitable oxygen density -- for example, -- Although you may carry out in the ambient atmosphere of about 0.1% of oxygen density, when carrying out in the ambient atmosphere containing oxygen, it is desirable to pass inert gas, such as nitrogen gas, and to control an oxygen density all over a firing furnace.

[0015]

[Example] Example 1 Fe₂O₃ 52.5 mol% and MnO are 24.2 mol% and ZnO. After mixing each raw material powder with a ball mill so that it may become 23.3 mol%, temporary quenching is carried out at the inside of air, and 900 degree C for 2 hours, and a ball mill grinds further for 20 hours, and it is mean particle diameter. 1.2-micrometer mixed powder was obtained. next, this mixed powder -- as an accessory constituent -- CaO 0.05mass(es)% -- in addition, it mixed with the ball mill further for 1 hour. And polyvinyl alcohol is added and corned to this mixed powder, and it is 80MPa. The toroidal-like core (Plastic solid) with the outer diameter of 18mm, a bore [of 10mm], and a height of 4mm was fabricated by the pressure. Then, it is an oxygen density by putting a Plastic solid into a firing furnace and pouring nitrogen. Cooling after calcinating in the ambient atmosphere lowered to 0.1% in the baking processing list held at 1300 degrees C for 3 hours is performed, and it is conventional Mn-Zn. The same baking object (comparison sample) 1-1 as a ferrite was acquired.

[0016] Next, using the hammer mill and the jet mill, the above-mentioned baking object 1-1 was pulverized so that it might become the mean particle diameter of 40 micrometers or less, and this was made into playback powder. And after mixing with a ball mill for 1 hour, polyvinyl alcohol is added and

corned to this mixed powder, and it is 80MPa. The toroidal-like core with the outer diameter of 18mm, a bore [of 10mm], and a height of 4mm was fabricated by the pressure. Then, it is an oxygen density by putting a Plastic solid into a firing furnace and pouring nitrogen. Cooling after calcinating in the ambient atmosphere lowered to 0.1% in the baking processing list held at 1300 degrees C for 3 hours is performed, and it is conventional Mn-Zn. The playback baking object (comparison sample) 1-2 of the same component presentation as a ferrite was acquired.

[0017] On the other hand, similarly, the above-mentioned comparison sample 1-1 was ground so that it might become the bottom of the mean particle diameter of 40 micrometers, with <DP N=0004> using a hammer mill and JUTTOMIRU, and this was made into playback powder. And a raw material required for this is added and it is Fe₂O₃. The 2.0-mol remainder% MnO and ZnO The quality governing was performed so that it might become a mole ratio 26:25. [48.0 mol%, and TiO₂ or SnO₂] And after mixing with a ball mill, temporary quenching is carried out at the inside of air, and 900 degree C for 2 hours, and a ball mill grinds further, and it is mean particle diameter. 1.2 micrometers reaches. 2.0-micrometer mixed powder was obtained. Next, polyvinyl alcohol is added and corned to this mixed powder, and it is 80MPa. The toroidal-like core (Plastic solid) with the outer diameter of 18mm, a bore [of 10mm], and a height of 4mm was fabricated by the pressure. Then, it is an oxygen density by putting a Plastic solid into a firing furnace and pouring nitrogen among atmospheric air. In the ambient atmosphere lowered to 0.1%, cooling after calcinating in the baking processing list held at 1300 degrees C for 3 hours was performed, and the playback baking object (this invention sample) 1-3 to 1-7 was acquired. And a final component is checked by X-ray fluorescence about each sample 1-1 to 1-7 obtained as mentioned above, and they are baking volume density and 1MHz further. Initial permeability was measured. Those results are shown in Table 1.

[0018]

[Table 1]

試料 番号	区 分	基本成分組成 (mol %)					平均 粒子径 (μ m)	焼成 雰囲気	焼成体 密度 (kg/m^3)	初透磁率 1 MHz
		Fe ₂ O ₃	MnO	ZnO	TiO ₂	SnO ₂				
1-1	比較	52.5	24.2	23.3	—	—	1.2	0.1%O ₂	4.97×10^3	1510
1-2	比較	〃	〃	〃	—	—	〃	0.1%O ₂	4.46×10^3	720
1-3	本発明	48.0	25.5	24.5	2.0	—	〃	大気	4.95×10^3	1530
1-4	本発明	〃	〃	〃	〃	—	2.0	大気	4.89×10^3	1500
1-5	本発明	〃	〃	〃	—	2.0	〃	大気	4.90×10^3	1520
1-6	本発明	〃	〃	〃	〃	—	1.2	0.1%O ₂	4.99×10^3	1600
1-7	本発明	〃	〃	〃	〃	—	2.0	0.1%O ₂	4.96×10^3	1550

[0019] From the result shown in Table 1, it is conventional Mn-Zn. As compared with the comparison sample 1-1 of original (non-reproducing baking object), a consistency is low, and initial permeability also falls sharply and, as for the comparison sample 1-2 which is the playback baking object of the same component presentation as a ferrite, is not bearing practical use. On the other hand, although this invention sample 1-3 to 1-7 had become the same playback baking object, it became what has a consistency and initial permeability almost equivalent to the original comparison sample 1-1, and became clear [that the manufacture approach of this invention contributes to the reuse of a baking object greatly]. Moreover, the sample 1-3 to 1-5 and oxygen density which calcinated in atmospheric air in this invention sample Even if a difference was hardly accepted in a consistency and initial permeability between the sample 1-6 which calcinated in the ambient atmosphere lowered to 0.1%, and 1-7 but having been calcinated in atmospheric air, it turned out that it is completely satisfactory.

[0020] Using the hammer mill and the jet mill, the comparison sample 1-1 of the example 2 above-mentioned example 1 was ground so that it might become the mean particle diameter of 40 micrometers or less, and this was made into playback powder. And a raw material required for this is added and it is Fe₂O₃. The 0-20.0-mol remainder% 2.0-mol% MnO and ZnO The quality governing was performed so that it might become a mole ratio 26:25. [48.0 mol% and TiO₂] [CuO] And after mixing with a ball mill, temporary quenching is carried out at the inside of air, and 850 degree C for 2 hours, and a ball mill grinds further, and it is mean particle diameter. 2.0-micrometer mixed powder was obtained. Next, polyvinyl alcohol is added and corned to this mixed powder, and it is 80MPa. The toroidal-like core (Plastic solid) with the outer diameter of 18mm, a bore [of 10mm], and a height of 4mm was fabricated by the pressure. Then, the Plastic solid was put into the firing furnace, in atmospheric air, cooling after calcinating in a baking processing list for 3 hours was performed at 900-1300 degrees C, and the sample 2-1 to 2-4 as a playback baking object was obtained. And it is 1MHz while checking a final component by X-ray fluorescence about each sample 2-1 to 2-4 which carried out in this way and was obtained. Initial permeability was measured. Those results are shown in Table 2.

[0021]

[Table 2]

試料 番号	区 分	基本成分組成 (mol %)					各焼成温度での初透磁率				
		Fe ₂ O ₃	MnO	ZnO	TiO ₂	CuO	1300℃	1200℃	1100℃	1000℃	900℃
2-1	本発明	48.0	25.5	24.5	2.0	0	1530	990	510	200	80
2-2	本発明	〃	21.4	20.6	〃	8.0	960	1060	1540	1120	840
2-3	本発明	〃	17.3	16.7	〃	16.0	620	820	1030	1520	1180
2-4	比較	〃	15.3	14.7	〃	20.0	410	620	670	750	720

[0022] By the sample 2-1 (this invention sample) which does not contain CuO at all from the result shown in Table 2, although burning temperature must be set as an elevated temperature 1300 degrees C or more obtaining 1000 or more high initial permeability, even if the sample 2-2 which carried out optimum dose content of the CuO, and 2-3 (this invention sample) set burning temperature as about 1000 degrees C low, 1000 or more high initial permeability is obtained. however, it becomes impossible [the sample 2-4 (comparison sample) which contains CuO in a large quantity (20.0 mol%) comparatively] for obtaining 1000 or more high initial permeability without relation to burning temperature -- it turned out that it is effective in improvement in the initial permeability in a RF region in the fall list of burning temperature to carry out optimum dose content of the CuO.

[0023] Using the hammer mill and the jet mill, the comparison sample 1-1 of the example 3 above-mentioned example 1 was ground so that it might become the mean particle diameter of 40 micrometers or less, and this was made into playback powder. And a raw material required for this is added and it is Fe₂O₃ 48.0 mol% and TiO₂ The 2.0-mol remainder% MnO and ZnO The quality governing was carried out so that it might become a mole ratio 26:25. And after mixing with a ball mill, temporary quenching is carried out at the inside of air, and 900 degree C for 2 hours, and a ball mill grinds further, and it is mean particle diameter. 2.0-micrometer mixed powder was obtained. next, this mixed powder -- as an accessory constituent -- MoO₃ -- 0.05mass(es)% and ZrO₂ -- 0.10mass(es)% or aluminum 2O₃ 0.15mass(es)% -- in addition, the ball mill ground further for 1 hour. And polyvinyl alcohol is added and corned to this mixed powder, and it is 80MPa. The toroidal-like core (Plastic solid) with the outer diameter of 18mm, a bore [of 10mm], and a height of 4mm was fabricated by the pressure. Then, the Plastic solid was put into the firing furnace, in atmospheric air, cooling after calcinating in a baking processing list for 3 hours was performed at 900-1300 degrees C, and the sample (this invention sample) 3-1 to 3-3 as a playback baking object was obtained. And while checking a final component by X-ray

fluorescence about each sample 3-1 to 3-3 which carried out in this way and was obtained, they are baking volume density and 1MHz. Initial permeability was measured. Those results are shown in Table 3. From the result shown in Table 3, they are MoO₃, ZrO₂, and aluminum 2O₃ as an accessory constituent. Even if it carried out minute amount addition, it turned out that a high consistency and high initial permeability are obtained.

[0024]

[Table 3]

試料 番号	区 分	基本成分組成 (mol %)				副成分 (mass%)	平均 粒子径 (μ m)	焼成体 密度 (kg/m ³)	初透磁率 1 MHz
		Fe ₂ O ₃	MnO	ZnO	TiO ₂				
3-1	本発明	48.0	25.5	24.5	2.0	MoO ₃ 0.05	2.0	4.98×10^3	1530
3-2	本発明	"	"	"	"	ZrO ₂ 0.10	2.0	4.94×10^3	1550
3-3	本発明	"	"	"	"	Al ₂ O ₃ 0.15	2.0	4.92×10^3	1520

[0025]

[Effect of the Invention] As mentioned above, Mn-Zn which starts this invention as explained According to the manufacture approach of a ferrite Even if it carries out reuse of the waste of a baking object, baking volume density and soft magnetism high enough can be acquired. And it is not necessary to make so detailed about [that it becomes possible to calcinate in atmospheric air (temperature up-maintenance-temperature fall)] and playback powder, and it excels in manufacturability and the large reuse technique of the profits in a cost side is established.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-351625

(P2000-351625A)

(43) 公開日 平成12年12月19日 (2000. 12. 19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テレポート (参考)
C 0 1 G 49/00		C 0 1 G 49/00	B 4 G 0 0 2
C 0 4 B 35/38		C 0 4 B 35/38	Z 4 G 0 1 8
H 0 1 F 1/34		H 0 1 F 1/34	B 5 E 0 4 1

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2000-7818 (P2000-7818)	(71) 出願人	000114215 ミネベア株式会社 長野県北佐久郡代田町大字御代田4106-73
(22) 出願日	平成12年1月17日 (2000. 1. 17)	(72) 発明者	小林 修 静岡県磐田郡浅羽町浅名1743番地1 ミネベア株式会社浜松製作所内
(31) 優先権主張番号	特願平11-97677	(72) 発明者	山田 修 静岡県磐田郡浅羽町浅名1743番地1 ミネベア株式会社浜松製作所内
(32) 優先日	平成11年4月5日 (1999. 4. 5)	(74) 代理人	100068618 弁理士 専 經夫 (外3名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Mn-Zn フェライトの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 Mn-Zn フェライト焼成体の屑の再生利用を可能にする。

【解決手段】 Mn-Zn フェライトの焼成体を粉砕して得た粉末を再利用して、Fe₃O₄ 44.0~50.0 mol%、ZnO 4.0~26.5 mol%、TiO₂ およびSnO₂ のうちの1種または2種 0.1~8.0mol%、残部 MnO からなり、さらに所望により CuO 0.1~16.0 mol%を含むように成分調整を行い、この成分調整を終えた混合粉末を用いて成形および焼成を行う。

(2)

特開2000-351625

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Mn-Zn フェライトの焼成体を粉碎して得た粉末を再利用して、 Fe_3O_4 44.0~50.0 mol%、ZnO 4.0~26.5 mol%、 TiO_2 および SnO_2 のうちの1種または2種 0.1~8.0mol%、残部 MnOの成分組成となるように成分調整を行い、この成分調整を終えた混合粉末を用いて成形および焼成を行うことを特徴とするMn-Zn フェライトの製造方法。

【請求項2】 Mn-Zn フェライトの焼成体を粉碎して得た粉末を再利用して、 Fe_3O_4 44.0~50.0 mol%、ZnO 4.0~26.5 mol%、 TiO_2 および SnO_2 のうちの1種または2種 0.1~8.0mol%、CuO 0.1~16.0 mol%、残部 MnOの組成となるように成分調整を行い、この成分調整を終えた混合粉末を用いて成形および焼成を行うことを特徴とするMn-Zn フェライトの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、軟磁性を有する酸化物磁性材料特にMn-Zn フェライトの製造方法に係り、より詳しくは焼成体の屑の再生利用を可能にするMn-Zn フェライトの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】軟磁性を有する代表的な酸化物磁性材料としては、Mn-Zn フェライトがあり、従来よりスイッチング電源トランス、フライバックトランス、偏向ヨークなどに用いられる低損失材、各種インダクタンス素子、EMI対策用インピーダンス素子、電波吸収材等として多用されている。このMn-Zn フェライトは、従来一般には50 mol%よりも多い Fe_3O_4 、平均的には52~55 mol%の Fe_3O_4 と、10~24 mol%のZnOと、残部MnOとを含有する基本成分組成を有しており、通常は、 Fe_3O_4 、ZnO、MnOの各原料粉末を所定の割合で混合した後、仮焼、粉碎、成分調整、造粒、成形等の各工程を経て所定の形状とし、しかる後、窒素を流すことにより酸素濃度を大幅に下げた還元性雰囲気中で、1200~1400℃に3~4時間保持する焼成処理を行って製造されている。

【0003】ここで、上記焼成工程で還元性雰囲気とする理由は、50 mol%以上となる多量の Fe_3O_4 を含んでいることから、大気中で焼成すると十分に緻密化が進まず、良好な軟磁性が得られなくなるためである。また、 Fe^{2+} の還元で生成する Fe^{3+} は正の結晶磁気異方性を有し、 Fe^{2+} の負の結晶磁気異方性を打ち消して軟磁性を高める効果があるが、大気中で焼成したのでは、このような還元反応による Fe^{2+} の生成も期待できなくなるためである。なお、上記粉碎工程においては、平均粒子径がおおよそ1.0~1.4 μm となるように粉碎を行っているが、これは、1.4 μm より大きいと焼成時に所望の密度が得られず、一方、1.0 μm より小さいと粉体の扱いが困難になるためである。

2

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記したMn-Zn フェライトの製造においては、各工程で余剰、不良等の理由で多くの屑が発生するが、成形以前の工程で発生する廃材については、その再生利用に特別の問題はないが、焼成工程で寸法不良、ひび割れ、欠け等の欠陥を生じてスクラップとなる焼成体の屑については、後述の理由により再生利用することは困難で、そのまま破棄されるのが現状である。

【0005】ここで、焼成体の屑の再生利用が困難になる理由を説明すると、Mn-Zn フェライトの焼成過程は、その構成イオンの中で最も拡散速度の遅い酸素イオンの空孔濃度に律速される。これを支配する因子は、 Fe_3O_4 の含有量と雰囲気中の酸素濃度であり、 Fe_3O_4 含有量の少ないほど、かつ雰囲気中の酸素濃度が低いほど酸素イオンの空孔が生成し易くなる。しかるに、従来のMn-Zn フェライトは、 Fe_3O_4 を50 mol%よりも多く含んでいるため、酸素イオンの空孔が減じるのに相対して鉄イオン、マンガンイオンおよび亜鉛イオンの空孔が多く生成する。つまり、従来のMn-Zn フェライトの焼成体を粉碎、成形して再利用しようとする場合は、雰囲気中の酸素濃度をかなり下げた条件で焼成を行わなければならないが、実際の量産工程で下げ得る酸素濃度はせいぜい0.1%程度であり、この程度の酸素濃度では、必要な酸素イオンの空孔濃度を確保することができず、結果として、焼成が円滑に進まず、所望の密度を得ることは困難となる。

【0006】本発明は、上記従来の問題点に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、焼成に特別の困難を伴うことなく焼成体の屑の再生利用を可能にするMn-Zn フェライトの製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、第1の発明は、Mn-Zn フェライトの焼成体を粉碎して得た粉末を再利用して、 Fe_3O_4 44.0~50.0 mol%、ZnO 4.0~26.5 mol%、 TiO_2 および SnO_2 のうちの1種または2種 0.1~8.0mol%、残部 MnOの組成となるように成分調整を行い、この成分調整を終えた混合粉末を用いて成形および焼成を行うことを特徴とする。

【0008】また、第2の発明は、Mn-Zn フェライトの焼成体を粉碎して得た粉末を再利用して、 Fe_3O_4 44.0~50.0 mol%、ZnO 4.0~26.5 mol%、 TiO_2 および SnO_2 のうちの1種または2種 0.1~8.0mol%、CuO 0.1~16.0 mol%、残部 MnOの組成となるように成分調整を行い、この成分調整を終えた混合粉末を用いて成形および焼成を行うことを特徴とする。

【0009】本第1および第2の発明において、上記再生利用する粉末すなわち再生粉末の使用量は任意であり、そのまま目標成分組成となる場合は、成形用混合粉末

(3)

特開2000-351625

3

の全量を再生粉末としてもよい。再生粉末のみで目標成分組成とならない場合は、当然のこととして、 Fe_3O_4 、 ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 CuO 、 MnO 等の各原料粉末を適量加えて成分調整を行う。また、この再生粉末の平均粒子径は、従来と同様にその下限を $1.0\mu\text{m}$ 程度に抑えるのが望ましいが、その上限は $1.4\mu\text{m}$ を超えた値、例えば $2.0\mu\text{m}$ 程度としてもかまわない。

【0010】本第1および第2の発明は、上記したように Fe_3O_4 を50 mol%以下に抑えているので、再生粉末を使用しても焼成過程で酸素イオンの空孔が生成し易くなり、大気中または酸素を適量含む雰囲気中で焼成（昇温-保持-降温）しても十分に密度が高まるようになる。ただし、この Fe_3O_4 が少なすぎると初透磁率の低下を招くので、少なくとも44.0 mol%は含有させるようにする。

【0011】TiおよびSnは、 Fe^{2+} から電子を受け取って Fe^{3+} を生成させることが知られている。したがって、これらを含有させることにより大気中または酸素を適量含む雰囲気中で焼成しても Fe^{2+} を生成することができる。本第1および第2の発明においては、正負の結晶磁気異方性を相殺するために、基本成分組成中に占めるTiおよび/またはSnの含有量を0.1~8.0 mol%とすることで、 Fe^{2+} の生成量を制御して Fe^{2+} と Fe^{3+} との存在比を最適化し、良好な軟磁性を得ることを可能にしている。ただし、Tiおよび/またはSnの含有量が0.1 mol%未満ではその効果が小さく、8.0 mol%より多いと初透磁率が低下するので、上記範囲0.1~8.0 mol%とした。

【0012】Znは、キュリー温度や飽和磁化に影響を与えるが、あまり多いとキュリー温度が低くなって実用上問題となり、逆に少なすぎると飽和磁化が減ってしまうため、上記範囲4.0~26.5 mol%とするのが望ましい。本第2の発明は、上記したようにCuを含有するが、このCuは、低温焼成を可能にする効果がある。ただし、その含有量があまり少ないと上記した効果が小さく、逆に多すぎると初透磁率が低下してしまうため、上記範囲0.1~16.0 mol%とするのが望ましい。

【0013】本第1および第2の発明は、副成分として CaO 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 HfO_2 、 Nb_2O_5 および Y_2O_3 のうちの1種または2種以上を微量含有させることができる。これら副成分は、結晶粒界を高抵抗化させる作用がある。また、副成分として V_2O_5 、 Bi_2O_3 、 In_2O_3 、 PbO 、 MoO_3 および WO_3 のうちの1種または2種以上を含有させることができる。これらの副成分はいずれも低融点酸化物で、焼結を促進する作用がある。さらに、副成分として Cr_2O_3 および Al_2O_3 のうちの1種または2種を含有させてもよいものである。これら副成分は初透磁率の温度特性を改善する効果がある。

【0014】

【発明の実施の形態】 Mn-Zn フェライトの製造に際

4

しては、焼成工程で発生したMn-Zn フェライトの焼成体の屑を適宜の粉碎手段、例えばハンマーミルとジェットミルとを用いて粉碎し、これを再生粉末として、これに主成分としての Fe_3O_4 、 ZnO 、 TiO_2 および/または SnO_2 、 CuO 、 MnO 等の各原料粉末を所定の比率で混合し、目標成分組成の混合粉末を得る。前記再生粉末は、最初から細かなものを用意する必要はなく、約 $40\mu\text{m}$ 以下とすれば十分で、この場合は、前記混合粉末を仮焼し、さらに約 $2.0\mu\text{m}$ 以下に微粉碎する。この場合の仮焼温度は、目標組成によって多少異なるが、850~950℃の温度範囲内で適宜の温度を選択することができる。また、混合粉末の微粉碎には汎用のボールミルを用いることができる。そして、この微細な混合粉末に、所望により上記種々の副成分の粉末を所定の比率で添加混合し、目標成分組成の混合粉末を得る。その後は、通常のフェライト製造プロセスに従って造粒、成形を行い、さらに、1000~1300℃で2~4時間保持する焼成処理を行う。この焼成（昇温-保持-降温）は、大気中で行っても、適当な酸素濃度、例えば0.1%程度の酸素濃度の雰囲気中に行ってもよいが、酸素を含む雰囲気中に行う場合は、焼成炉中に窒素ガス等の不活性ガスを流して酸素濃度を制御するのが望ましい。

【0015】

【実施例】実施例1

Fe_3O_4 が52.5 mol%、 MnO が24.2 mol%、 ZnO が23.3 mol%となるように各原料粉末をボールミルにて混合した後、真空中、900℃で2時間仮焼し、さらにボールミルにて20時間粉碎して、平均粒子径 $1.2\mu\text{m}$ の混合粉末を得た。次に、この混合粉末に副成分として CaO を0.05mass%加え、さらにボールミルにて1時間混合した。そして、この混合粉末にポリビニルアルコールを加えて造粒し、80MPaの圧力で外径18mm、内径10mm、高さ4mmのトロイダル状コア（成形体）を成形した。その後、成形体を焼成炉に入れ、窒素を流すことにより酸素濃度を0.1%まで下げた雰囲気中で、1300℃に3時間保持する焼成処理並びに焼成後の冷却を行い、従来のMn-Zn フェライトと同じ焼成体（比較試料）1-1を得た。

【0016】次に、上記焼成体1-1をハンマーミルとジェットミルとを用いて、平均粒子径 $40\mu\text{m}$ 以下となるように粉碎し、これを再生粉末とした。そして、ボールミルにて1時間混合した後、この混合粉末にポリビニルアルコールを加えて造粒し、80MPaの圧力で外径18mm、内径10mm、高さ4mmのトロイダル状コアを成形した。その後、成形体を焼成炉に入れ、窒素を流すことにより酸素濃度を0.1%まで下げた雰囲気中で、1300℃に3時間保持する焼成処理並びに焼成後の冷却を行い、従来のMn-Zn フェライトと同じ成分組成の再生焼成体（比較試料）1-2を得た。

【0017】一方、同じく上記比較試料1-1をハンマーミルとジェットミルとを用いて、平均粒子径 $40\mu\text{m}$ 以

50

(4)

特開2000-351625

5

6

下となるように粉碎し、これを再生粉末とした。そして、これに必要な原料を加えて、 Fe_2O_3 が48.0 mol%、 TiO_2 または SnO_2 が2.0mol%、残部が MnO と ZnO とでモル比26:25となるように成分調整を行った。そして、ボールミルにて混合した後、空气中、900℃で2時間仮焼し、さらにボールミルにて粉碎して、平均粒子径 1.2 μm および 2.0 μm の混合粉末を得た。次に、この混合粉末にポリビニルアルコールを加えて造粒し、80MPa の圧力で外径18mm、内径10mm、高さ4mmのトロイダル状コア（成形体）を成形した。その後、成形体を焼成炉に入

れ、大気中、または窒素を流すことにより酸素濃度を0.1%まで下げた雰囲気中で、1300℃に3時間保持する焼成処理並びに焼成後の冷却を行い、再生焼成体（本発明試料）1-3～1-7を得た。そして、上記のようにして得た各試料1-1～1-7について、蛍光X線分析によって最終的な成分を確認し、さらに焼成体密度と1MHzでの初透磁率とを測定した。それらの結果を表1に示す。

【0018】

【表1】

試料 番号	区 分	基本成分組成 (mol %)					平均 粒子径 (μm)	焼成 雰囲気	焼成体 密度 (kg/m^3)	初透磁率 1MHz
		Fe_2O_3	MnO	ZnO	TiO_2	SnO_2				
1-1	比較	52.5	24.2	23.3	—	—	1.2	0.130 ₂	4.97×10^3	1510
1-2	比較	"	"	"	—	—	"	0.130 ₂	4.45×10^3	720
1-3	本発明	48.0	25.5	24.5	2.0	—	"	大気	4.95×10^3	1520
1-4	本発明	"	"	"	"	—	2.0	大気	4.89×10^3	1500
1-5	本発明	"	"	"	—	2.0	"	大気	4.90×10^3	1520
1-6	本発明	"	"	"	"	—	1.2	0.130 ₂	4.89×10^3	1500
1-7	本発明	"	"	"	"	—	2.0	0.130 ₂	4.95×10^3	1550

【0019】表1に示す結果より、従来のMn-Znフェライトと同じ成分組成の再生焼成体である比較試料1-2は、オリジナル（非再生焼成体）の比較試料1-1に比較して密度が低く、初透磁率も大幅に低下して実用に耐えないものとなっている。これに対して、本発明試料1-3～1-7は、同じ再生焼成体となっているにもかかわらず、オリジナルの比較試料1-1とほぼ同等の密度および初透磁率を有するものとなり、本発明の製造方法が焼成体の再生利用に大きく寄与することが明らかとなった。また、本発明試料の中では、大気中で焼成を行った試料1-3～1-5と酸素濃度を0.1%まで下げた雰囲気中で焼成を行った試料1-6および1-7との間に、密度および初透磁率においてほとんど差が認められず、大気中で焼成を行っても全く問題のないことが分かった。

【0020】実施例2

上記実施例1の比較試料1-1をハンマーミルとジェットミルとを用いて、平均粒子径40 μm 以下となるように粉碎し、これを再生粉末とした。そして、これに必要な原料を加えて、 Fe_2O_3 が48.0 mol%、 TiO_2 が2.0mol%、 CuO が0～20.0mol%、残部が MnO と ZnO とでモル比26:25となるように成分調整を行った。そして、ボールミルにて混合した後、空气中、850℃で2時間仮焼し、さらにボールミルにて粉碎して、平均粒子径 2.0 μm の混合粉末を得た。次に、この混合粉末にポリビニルアルコールを加えて造粒し、80MPa の圧力で外径18mm、内径10mm、高さ4mmのトロイダル状コア（成形体）を成形した。その後、成形体を焼成炉に入れ、大気中で、900～1300℃で3時間焼成処理並びに焼成後の冷却を行い、再生焼成体としての試料2-1～2-4を得た。そして、このようにして得た各試料2-1～2-4について、最終的な成分を蛍光X線分析によって確認すると共に、1

(5)

特開2000-351625

7

8

MHzでの初透磁率を測定した。それらの結果を表2に示す。
* [0021]
* [表2]

試料 番号	区 分	基本成分組成 (mol %)					各焼成温度での初透磁率				
		Fe ₂ O ₃	MnO	ZnO	TiO ₂	CuO	1300℃	1200℃	1100℃	1000℃	900℃
2-1	本発明	48.0	25.5	24.5	2.0	0	1590	890	510	200	80
2-2	本発明	〃	21.4	20.6	〃	8.0	980	1060	1540	1170	840
2-3	本発明	〃	17.3	16.7	〃	16.0	620	820	1030	1520	1180
2-4	比較	〃	15.3	14.7	〃	20.0	410	620	670	750	720

【0022】表2に示す結果より、CuOを全く含まない試料2-1（本発明試料）では、1000以上の高い初透磁率を得るのに、焼成温度を1300℃以上の高温に設定しなければならないが、CuOを適量含有させた試料2-2および2-3（本発明試料）は、焼成温度を1000℃程度に低く設定しても1000以上の高い初透磁率が得られている。しかし、CuOを比較的多量（20.0 mol%）に含有する試料2-4（比較試料）は、焼成温度にかかわらず1000以上の高い初透磁率を得ることは不可能となり、CuOを適量含有させることが、焼成温度の低下並びに高周波域での初透磁率の向上に有効であることが分かった。

【0023】実施例3

上記実施例1の比較試料1-1をハンマーミルとジェットミルとを用いて、平均粒子径40μm以下となるように粉砕し、これを再生粉末とした。そして、これに必要な原料を加えて、Fe₂O₃が48.0 mol%、TiO₂が2.0 mol%、残部がMnOとZnOとでモル比26:25となるように成分調整した。そして、ボールミルにて混合した後、空气中、900℃で2時間仮焼し、さらにボールミルにて粉砕

して、平均粒子径2.0μmの混合粉末を得た。次に、この混合粉末に副成分としてMoO₃を0.05mass%、ZrO₂を0.10mass%またはAl₂O₃を0.15mass%加え、さらにボールミルにて1時間粉砕した。そして、この混合粉末にポリビニルアルコールを加えて造粒し、80MPaの圧力で外径18mm、内径10mm、高さ4mmのトロイダル状コア（成形体）を成形した。その後、成形体を焼成炉に入れ、大気中で、900～1300℃で3時間焼成処理並びに焼成後の冷却を行い、再生焼成体としての試料（本発明試料）3-1～3-3を得た。そして、このようにして得た各試料3-1～3-3について、最終的な成分を蛍光X線分析によって確認すると共に、焼成体密度および1MHzでの初透磁率を測定した。それらの結果を表3に示す。表3に示す結果より、副成分としてMoO₃、ZrO₂、Al₂O₃を微量添加しても、高い密度と高い初透磁率とが得られることが分かった。

【0024】

【表3】

(6)

特開2000-351625

9

10

試料 番号	区 分	基本成分組成 (mol %)				焼成分 (μmol)	平均 粒子径 (μm)	焼成体 密度 (kg/m^3)	初透磁率 1MHz
		Fe_2O_3	MnO	ZnO	TiO_2				
3-1	本発明	48.0	25.5	24.5	2.0	HbO_2 0.05	2.0	4.96×10^3	1530
3-2	本発明	"	"	"	"	ZrO_2 0.10	2.0	4.94×10^3	1550
3-3	本発明	"	"	"	"	Al_2O_3 0.15	2.0	4.92×10^3	1520

【0025】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明に係るMn-Znフェライトの製造方法によれば、焼成体の屑を再生利用しても、十分に高い焼成体密度と軟磁性とを得*

＊ることができる。しかも、大気中で焼成（昇温－保持－降温）することが可能になるばかりか、再生粉末をそれほど微細にする必要がなく、製造性に優れかつコスト面での利益の大きい再生利用技術が確立する。

フロントページの続き

(72)発明者 本田 弘司
静岡県磐田郡浅羽町浅名1743番地1 ミネ
ベア株式会社浜松製作所内
(72)発明者 川崎 俊治
静岡県磐田郡浅羽町浅名1743番地1 ミネ
ベア株式会社浜松製作所内

Fターム(参考) 4G002 AA06 AA07 AB01 AE02
4G018 AA15 AA21 AA24 AA25 AA33
AC02
5E041 AB02 AB19 B001 CA01 HB03
HB15 NN02